كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الثالثة**

المادة : أطياف ذرية

المحاضرة : الثالثة/نظري/د.باسل

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر(What's app-Telegram)على الرقم 0931497960

المحاضرة (3)
د. باسل علي

أطياف ذرية وجزيئية

* السلاسل الطيفية في أطياف الهيدروجين الذرية:

لقد بيّن ريدبرغ أن الخطوط الطيفية تنتظم في سلاسل ليس في طيف الهيدروجين فقط بل وفي أطياف عناصر أخرى، وعلى الأخص في أطياف الأعداد الذرية، ونتيجة لدراسته لمواضع الخطوط الطيفية في السلاسل اكتشف أن الأعداد الموجية $\bar{\upsilon}$ لهذه الخطوط تساوي لفرقٍ بين تابعين للأعداد الموجية $T_1(n_1)$ و $T_2(n_2)$ أي أن

$$\bar{\upsilon} = T_1(n_1) - T_2(n_2)$$

حيث يدعى كل تابع منها (الحد الطيفي)

* المعنى الفيزيائي للحدود الطيفية:

وجدنا سابقاً عند دراسة فرضية بور أن الطاقة تصدر عن الذرات بشكل متقطع وتعطى بالعلاقة

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\upsilon = h\frac{c}{\lambda}$$

$$\Rightarrow \upsilon = \frac{E_2}{h} - \frac{E_1}{h} = \frac{c}{\lambda}$$

$$\bar{\upsilon} = \frac{1}{\lambda} = \frac{E_2}{hc} - \frac{E_1}{hc}$$

ومنه نستنتج أن العدد الموجي للإشعاع الصادر

ومقارنة هذه العلاقة بعلاقة ريدبرغ السابقة

$$\bar{\upsilon} = T_1(n_1) - T_2(n_2)$$

فنستنتج بسهولة أن الحدود الطيفية تتناسب طرداً مع طاقة الذرة حيث يمكننا من خلال المقارنة أن نقترن أن الحد الطيفي يوافق العلاقة

$$T_i = -\frac{E_i}{hc}$$

وهكذا نجد أن كل حد طيفي يوافق قيمة محددة لطاقة الذرة.

* السويات الطاقية المولدة وغير المولدة:

إن الدراسة الشاملة لسويات الطاقة والأوضاع المستقرة الموافقة لها تتم باستخدام طرق الميكانيك الكوانتي وإن مفهوم سوية الطاقة مرتبط بثبات طاقة المنظومة في الأوضاع المستقرة وبالتالي تعتبر قيمة الطاقة صفة مميزة لسوية الطاقة تلك وبالتالي نعرف:

- **السوية الطاقية المولدة**: هي سوية طاقية تختص بقيمة معينة من الطاقة واحدة لقيمة الطاقة كما قد أكثر من وضع مستقر.

- **السوية الطاقية غير المولدة**: هي السوية الطاقية المميزة لوضع مستقر وحيد

- درجة التولد : هي عبارة عن الأوضاع المستقرة التي تنتسب إلى سوية طاقية واحدة والتي تختلف عن بعضها بخصائص أخرى تسمى بالأوضاع المولدة .

ومن البديهي أن درجة التولد للسوية غير المولدة تساوي الواحد.

كما أن الالكترون في ذرة الهيدروجين والمحرك تحت تأثير القوى الكهربائية مثل منظومة ذرية ذات سويات طاقية مضاعفة التولد وذلك بسبب وجود السبين الالكتروني Spin وتوضح ثنائية التولد هذه إذا علمنا أن سبين الالكترون يمكنه عند خضوعه لحقل كهربائي أن يتجه إما مع جهة الحقل أو معاكساً له ، وفي الحالتين لا تتغير طاقة الالكترون لأنها لا تتعلق باتجاه السبين ولهذا التولد المضاعف دوراً هاماً في علم الأطياف ، وهو ليس ضرورة أن تكون عدد الالكترونات الحالة لأية طبقة الكترونية في الذرات عدد زوجياً .

- الفرق الرئيسي بين السويات المولدة وغير المولدة هو أن السويات المولدة يمكنها الانشطار تحت تأثير حقول خارجية (مغناطيسية مثلاً) مما يؤدي إلى اختفاء حالة التولد وحدوث ظاهرة نزع التولد.

ودرجة التولد تشكل صفة مميزة لسويات الطاقة وخاصة في شروط التوازن الترموديناميكي حيث يكون إشغال السويات متناسباً مع درجة تولدها ، ولذلك تسمى درجة التولد أيضاً بالوزن الإحصائي ويرمز لها بالحرف g .

* الخصائص الفيزيائية للإشعاع الكهرومغناطيسي :

كنا قد عرفنا حسب فرضية بور أن الذرة تتألف من نواة موجبة الشحنة يحيط بها عدد من الالكترونات السالبة الشحنة والموزعة على مدارات دائرية حولها . وتكون الذرة في حالتها الطبيعية مستقرة ونقول عندها أنها في الحالة الأساسية ويمكن أن تنتقل إلى الحالة المثارة (المحرضة) إذا أعطيت طاقة ويمكن تقديم هذه الطاقة إما بواسطة صدمها بالالكترون أو بمرورها عالية حيث يعطي هذا الالكترون طاقته الحركية لأحد الالكترونات الذرة في مداراتها الخارجية فينتقل إلى مدار أعلى ويصبح في حالة غير مستقرة وعند عودته إلى الحالة الأساسية يعطي الطاقة التي اكتسبها على شكل إشعاع ضوئي (فوتونات) يمكن حساب ترددها من خلال العلاقة :

$$E_2 - E_1 = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

ولكن بشكل عام لا يمكن التنبؤ بالأطوال الموجية التي تبدأ فيها الذرة إشارة الغير مستقرة بإصدار الإشعاع نتيجة عودتها إلى السوية الأساسية لأن هذا الإصدار يتم بشكل تلقائي (عفوي) - عندما يكون لدينا عدد كبير من الذرات المثارة فإن كل ذرة تصدر في هذه الحالة على سلسلة متعاقبة من الأطوال الموجية مختلفة الأطوال الموجية وتكون الأطوال الابتدائية لهذه الأطوال

ذات توزع إحصائي عشوائي . هذه الطريقة لتفهم ظاهرة الإشعاع الكهرومغناطيسي تعتبر تقليدية وتصلح لكل عام للأمواج الكهرومغناطيسية المتولدة عن ثنائيات أقطاب ذرية وذلك للتمييز عن الأمواج المتولدة عند اهتزاز دارة ميكانيكية (ماكروسكوبية) ذات أبعاد كبيرة مثل دارة اهتزاز كهربائية تحتوي على مكثفة C ووشيعة L حيث يحدث فيها تبادل بين الطاقة المتولدة ولكن يجب الأخذ بعين الاعتبار أن هناك اختلافاً جوهرياً بين اهتزازات الميكانيكية والذرات وهو أنه ليست جميع الحالات المثارة مسموحة بالنسبة للذرة أو لا يمكن للإلكترون أن ينتقل من حالة إلى أخرى بشكل مستمر وإنما على شكل قفزات متقطعة كما أنه بالإضافة إلى عملية الإصدار التلقائي (العفوي) للذرات المثارة يلعب الإصدار القسري (المحثوث) دوراً هاماً في فهم مبادئ الإشعاع.

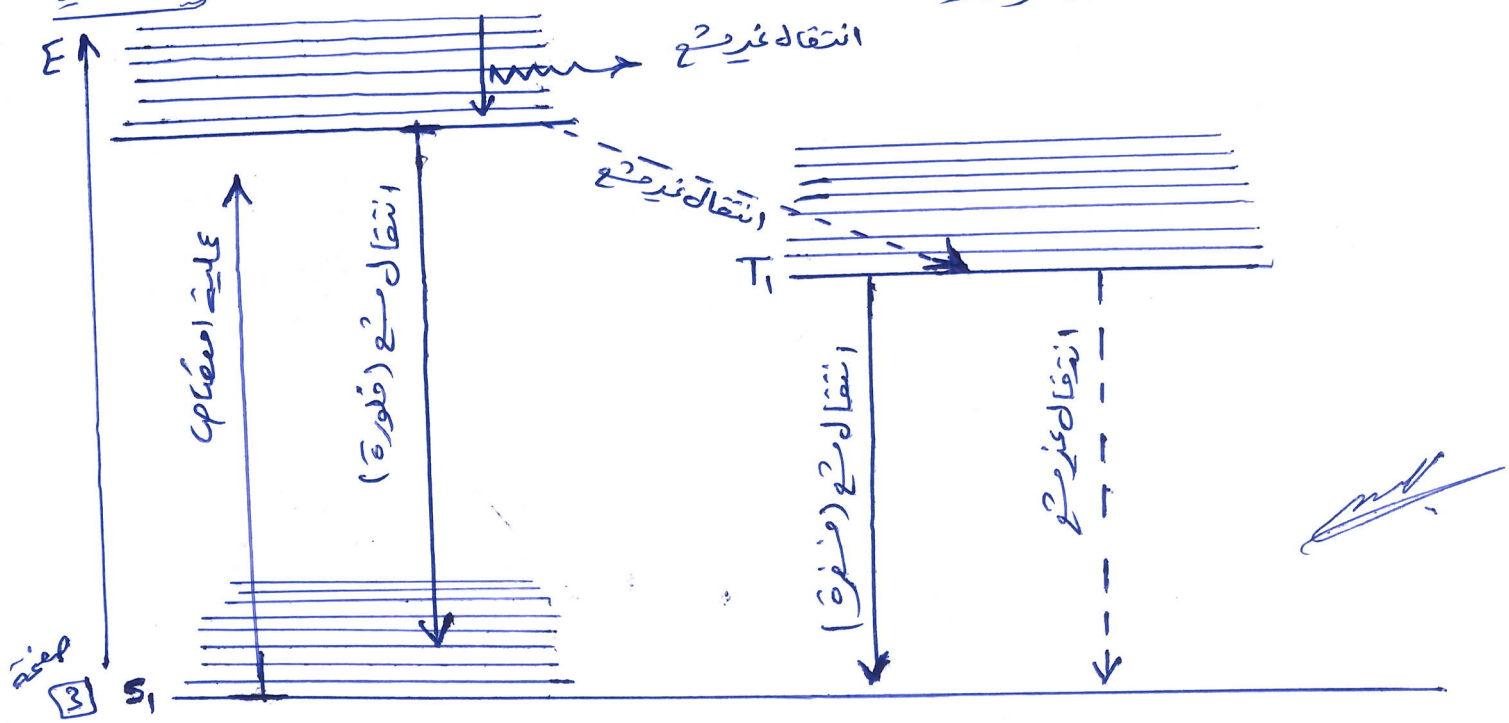
عند عودة الذرات المثارة إلى الحالة الأساسية تصدر الطاقة التي اكتسبتها بإحدى الطريقتين:

A - الانتقالات غير مشعة:

هنا تتحول الطاقة إلى شكل حراري وتعطى للوسط الخارجي وهناك أيضاً عمليات أخرى مثل التحول الداخلي وهي عمليات غير مرافقة بأية إصدارات ضوئية وتتم هذه الانتقالات ضمن السوية الواحدة في الجزيئات (مثل الانتقالات بين السويات الاهتزازية أو الدورانية) بالإضافة للانتقالات التي تحدث للسويات ذات العقدية المختلفة مثل الانتقالات بين السويات الأحادية S والسويات الثلاثية T

B - انتقالات مشعة:

حيث تصدر الذرة الطاقة التي اكتسبتها على شكل إشعاع ضوئي (فوتونات) وتظهر على شكل قفزات من الأمواج الكهرومغناطيسية، وجميع هذه الانتقالات موضحة بالشكل الآتي، والذي يدعى مخطط جابلونسكي



* معاملات أينشتاين الخاصة لاحتمالات الانتقالات التلقائية والقسرية والامتصاص:

يتميز الانتقال الحاصل بين سويتين طاقيتين لمنظومة ذرية ما: سوية عليا E_2 وسوية دنيا E_1 بثلاث معاملات متعلقة بالعمليات الأولية الثلاث وهي:

1- معامل أينشتاين A_{21} الخاص بالإصدار التلقائي: والذي يمثل احتمال حدوث الانتقال تلقائياً خلال واحدة الزمن من E_2 إلى E_1 وبدون إثارة خارجية.

2- معامل أينشتاين B_{21} الخاص بالإصدار القسري: يعيّن احتمال حدوث الانتقال القسري من السوية E_2 إلى السوية E_1 والذي يتم بتحريض من إثارة خارجية سواء كانت ضوئية أو كهربائية.

3- معامل أينشتاين B_{12} الخاص بالامتصاص: يعيّن احتمال حدوث الانتقال من سوية E_1 إلى E_2 ويتم بتحريض من إثارة خارجية تتمثل بتعريض الذرات لإشعاع خارجي ذي تركيب طيفي معروف.

إن مفاهيم احتمالات الانتقالات التي تعتبر من أهم الخواص الكوانتية لعمليات الامتصاص والإصدار يمكن تحديدها إذا انطلقنا من اعتبارين اثنين هما:

1- احترام مبدأ الاستقلالية الإحصائية والذي ينص على استقلالية أية عملية أولية عن بقية العمليات الأولية وذلك بعض النظر عن زمن حدوثها

2- اعتبار العمليات الإشعاعية الأولية عمليات لحظية.

لقد شرح أينشتاين التأثير المتبادل بين حقل خارجي والذرات وفقاً لمبادئ النظرية الكوانتية هذا مع العلم أن علاقة الطاقة الكاملة للترددات فقد أوجدها بلانك من خلال إدخال مفهوم تكميم السويات الطاقية وتعطى بالشكل

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$ (كثافة الإشعاع)

لقد استطاع أينشتاين أن يبرهن على صحة علاقة بلانك بإدخاله فكرة الإصدار القسري للفوتونات والتي كانت غير معروفة سابقاً، وفيما يلي طريقة استنتاج عامل أينشتاين في الإشعاع:

* الإصدار التلقائي: تعتمد عملية الإصدار التلقائي على عدد الذرات في السوية المثارة N_2 فكلما زاد العدد N_2 كلما ساهم ذلك في زيادة عملية الإصدار التلقائي وكذلك يتعلق هذا الانتقال بـ A_{21} وبالتالي فإن معدل التغير في عدد الذرات في السوية المثارة بالنسبة للزمن يعرف بالعلاقة:

$$\left(\frac{dN_2}{dt}\right)_{spont} = -A_{21} \cdot N_2$$

الإشارة السالبة تكون لعدد N_2 يتناقص مع الزمن

إن الإصدار التلقائي يزيد من عدد الفوتونات الصادرة ولكنه مستقل عن كثافة الإشعاع $\rho(\nu)$

* الامتصاص: ترتبط عملية الامتصاص لعدد الذرات N_1 في السوية الأساسية E_1 أي أنه كلما ازداد العدد N_1 ازدادت عملية الامتصاص وكذلك تعتمد على B_{12} (معامل أينشتاين للامتصاص) وهي تتم عملية الامتصاص بتطلب وجود حقل إشعاع خارجي يعبر عنه بكثافة طاقة الإشعاع $\rho(\nu)$ وبالتالي يمكن التعبير عن تأثير عملية الامتصاص على تغير تعداد السوية E_1 بالعلاقة التالية:

$$\left(\frac{dN_1}{dt}\right)_{ab} = -B_{12} \cdot N_1 \cdot \rho(\nu)$$

* الإصدار القسري: تعتمد هذه العملية على عدد الذرات N_2 في السوية المثارة E_2 وكلما زاد العدد N_2 ازدادت عملية الإصدار القسري وتعتمد أيضاً على B_{21} (معامل أينشتاين للإصدار القسري) كما أن عملية الإصدار القسري تحدث فقط عند وجود تأثير حقل خارجي أي أنها ترتبط أيضاً مع كثافة طاقة الإشعاع $\rho(\nu)$ ويعبر عن ذلك بالعلاقة

$$\left(\frac{dN_2^*}{dt}\right)_{induced} = -B_{21} \cdot N_2 \cdot \rho(\nu)$$

من قانون انحفاظ الطاقة يجب أن تكون الطاقة الناتجة عن الانتقالات من السوية E_2 إلى E_1 مساوية للطاقة الناتجة عن الانتقالات من السوية E_1 إلى E_2 ويمكننا أن نكتب

$$\frac{dN_1}{dt} = \frac{dN_2}{dt} + \frac{dN_2^*}{dt}$$

لنعوض

$$N_1 \cdot B_{12} \cdot \rho_0 = [A_{21} + B_{21} \cdot \rho(\nu)] N_2$$

$$\Rightarrow \rho(\nu) = \frac{A_{21} \cdot N_2}{B_{12} \cdot N_1 - B_{21} \cdot N_2} = \frac{A_{21}}{\frac{N_1}{N_2} B_{12} - B_{21}}$$

بالاستفادة من علاقة ماكسويل بولتزمان والتي تعطي العلاقة بين عدد الذرات في سويات الطاقة المختلفة عند التوازن الحراري والتي تعطى

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{\frac{-h\nu}{KT}}$$

فإن علاقة $\rho(\nu)$ ستصبح بالشكل

$$\rho(\nu) = \frac{A_{21}}{B_{21}} \left[\frac{1}{\frac{B_{12}}{B_{21}} \cdot e^{\frac{h\nu}{KT}} - 1} \right]$$

هذه العلاقة تمثل قانون أينشتاين في الإشعاع وعند مقارنتها مع قانون بلانك نستنتج أنه لكي يكون هناك تطابق بين العلاقتين يجب أن يكون

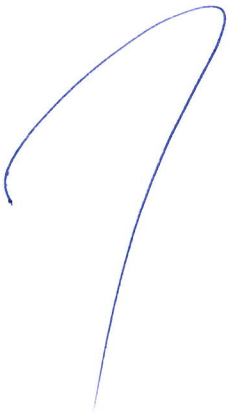
$$B_{21} = B_{12}$$

أي أن احتمال الامتصاص المؤدي لقفزات من حقل الإشعاع يساوي تماماً احتمال الإصدار المثار الناتج بشكل قسري لقفزات بنفس الطاقة

وكذلك بالمقارنة بين العلاقتين نستنتج ان

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3}$$

أي أن احتمال الانتقال للإصدار المستحث يتناسب طرديا مع احتمال الإصدار التلقائي A_{21} ولكنه يتناقص بشدة كتابع للتردد لأنه يتناسب عكسيا مع القوة الثالثة للتردد ($B_{21} \sim \frac{1}{\nu^3}$)



- العمر الوسطي للسوية الطاقية المثارة:

إن العمر الوسطي τ للسوية الطاقية E يمثل تقريباً بأنه متوسط أزمنة بقاء الإلكترونات المثارة إلى السوية E_2 في تلك السوية. أو هو المدة الزمنية الوسطية التي يرتفع فيها إلكترون من السوية E_2 إلى السوية E_1. وهذا العمر يمثل خاصية لها قيمة ومميزة لتلك السوية فهو يحدد امتداد عملية الإصدار (الإنارة) اللاحقة لوقف الإثارة ويتعلق بشكل كلي بمعامل الإحتمال للإصدار التلقائي A_{21} والذي يمثل مجموع احتمالات الإنتقالات التلقائية من السوية E_2 إلى E_1. ولإستنتاج العلاقة التي تربط τ بـ A_{21} ننطلق من علاقة إينشتاين السابقة للإصدار التلقائي حيث وجدنا:

$$\frac{dN_2}{dt} = -A_{21} \cdot N_2$$

$$\Rightarrow \frac{dN_2}{N_2} = -A_{21} \cdot dt$$

وبكاملة هذه العلاقة نستنتج أن:

$$N_2(t) = N_2(t_0) \cdot e^{-A_{21} \cdot t}$$

ومن هذه العلاقة نستنتج أن أبعاد الثابت A_{21} هو مقلوب الزمن وهو يدعى بالثابتة الزمنية وهي تعبر عن عمر الحالة المثارة أي أن:

$$\tau_{21} = \frac{1}{A_{21}}$$

ومنه تصبح العلاقة التي تعطي عدد الذرات في السويات المثارة:

$$N_2(t) = N_2(t_0) \cdot e^{\frac{t}{\tau}}$$

- إمكان سويات الطاقة وعلاقته باستطاعة الإشعاع (الشدات الطيفية):

تتميز أطياف الذرات والجزيئات ليس فقط بتواترات الخطوط الطيفية بل وبالشدات الطيفية لهذه الخطوط. إن الشدات الطيفية في أطياف الإصدار ترتبط مباشرة بالطاقة الصادرة عن الإلكترونات المثارة في منابع الإشعاع عند عودة هذه الإلكترونات من سوية أعلى E_2 إلى سوية أدنى E_1. أما الشدات في أطياف الامتصاص فترتبط بالطاقة الممتصة من قبل إلكترونات هذه المادة عندما تعطى طاقة إثارة للإنتقال إلى سويات أعلى.

إن الطاقة الإشعاعية التي تصدرها إلكترونات المادة أو تمتصها على شكل فوتونات ذات تواترات مختلفة وكذلك الشدات الطيفية الموافقة لها تتعلق باحتمالات الإنتقالات الموافقة لتلك التواترات، كما تتعلق أيضاً بإمكان سويات الطاقة الابتدائية بالإلكترونات إن عدد عمليات الإصدار والإمتصاص الجارية خلال واحدة الزمن في حجم معطى من المادة يتعين كما رأينا سابقاً من خلال معادلات أينشتاين للإمتصاص والإصدار التلقائي والإصدار القسري، وبما أن انتقال كل إلكترون من سوية أعلى إلى سوية أدنى سوف يترافق

بإصدار فوتون ذي طاقة $h\nu$ وكذلك في عملية الامتصاص سوف تترافق بإمتصاص فوتون ذي طاقة $h\nu$، وبالتالي فإنه يمكننا استنتاج استطاعة كل من الإصدار أو الإمتصاص (أي الطاقة الصادرة أو الممتصة خلال واحدة الزمن) بعد ضرب علاقات أينشتاين السابقة بطاقة الفوتون $h\nu = E_2 - E_1$ وهكذا نجد أن :

استطاعة الإصدار التلقائي :

$$U_{spont} = A_{21} \cdot N_2 \cdot h\nu$$

استطاعة الامتصاص

$$U_{ab} = B_{12} \cdot N_1 \cdot \rho(\nu) \cdot h\nu$$

استطاعة الإصدار القسري

$$U_{induced} = B_{21} \cdot N_2 \cdot \rho(\nu) \cdot h\nu$$

- طرق إثارة الذرات أو الجزيئات :

إن مسألة آلية وطرق إثارة سويات الطاقة في الذرات أو الجزيئات تلعب دوراً هاماً عند دراسة الشدات الطيفية. والجدير بالذكر أن كل طرق إثارة سويات الطاقة (عدا الطريقة الضوئية التي تتم في امتصاص للفوتونات) إن كل هذه الطرق تقود إلى عمليات تبادل غير مشعة للطاقة. لذلك سوف نبحث الآن في بعض هذه الطرق الهامة في علم الأطياف :

٢- الإثارة الضوئية :

تعتمد هذه الطريقة على تعريض المادة (المنظومة الذرية) لحقل إشعاع ضوئي مؤلف من مجموعة معروفة من الأطوال الموجية (أي إعطاء المنظومة دفعات محددة تماماً من الطاقة $h\nu$) وتتميز هذه الطريقة بإمكانية إيقافك في لحظة معينة، وهذا ما يسمح بدراسة الإصدار الضوئي (غير الحراري) والذي يحدث بعد وقف عملية الإثارة وهو ما يسمى بالتألق وبالتحديد دراسة امتداده الزمني وقوانين تخامده. فإذا كان الإصدار يمتلك إضاءة ذات امتداد زمني قصير يسمى الفلورة (Fluorescence)، أما إذا كان الإصدار يمتلك إضاءة ذات امتداد زمني طويل فيسمى الفسفرة (Phosphorescence).

وعند إثارة ذرات ما وضمن الأحوال المواقفة للسوية E_1 إلى سوية أعلى E_2 فإنها ستعود إلى حالتها الطبيعية والمستقرة من خلال إعطاء طاقة الإثارة بطريقتين :

- إما أن تقوم بإنتقال مشع من السوية المثارة E_2 إلى سوية أخفض وتصدر فوتوناً ضوئياً طاقته تعادل فرق الطاقة بين السويتين.
- أو أن تقوم بإنتقال غير مشع فتفقد طاقة الإثارة نتيجة اصطدامها مع الجسيمات الأخرى وتعطي طاقتها على شكل إشعاع حراري (غير ضوئي).

كما أنه عند إثارة المنظومات الذرية اعتباراً من السوية الأساسية عندها تتبع توابرات خطوطها الطيفية قاعدة ستوكس : أي أنها تكون مساوية أو أقل من توابرات خطوط الامتصاص أي أن $\nu_{em} \leq \nu_{ab}$ والخطوط الطيفية الموافقة لهذا الإصدار تدعى خطوط ستوكس. أما عند الإثارة من سويات أعلى من السوية الأساسية فيمكن عندها الحصول على إصدار خطوط طيفية بتوابرات أكبر من توابر فوتونات الامتصاص وتسمى خطوط أنتي-ستوكس (Antistokes) أي أن $\nu_{em} > \nu_{ab}$.

ب - التشتت المجموعي :

إن المنظومة الذرية يمكنها بالإضافة إلى عملية امتصاص الضوء عند إثارتها أن تشتت الإشعاع الساقط عليها. والمقصود هنا بالتشتت هو تغيير اتجاه فوتونات الإشعاع الساقط بعد اجتيازه الوسط المثار. وهناك نوعان للتشتت :

- النوع الأول : يتميز بعدم تغير توابر الإشعاع الساقط عند تشتته، وهذا النوع يسمى تشتت - رايلي - عند حدوثه في وسط متجانس أو تشتت - تندل - عند حدوثه في وسط غير متجانس (غاز)، وفي هذا النوع تبقى طاقة المنظومة ثابتة.
- النوع الثاني : يتميز بتغير توابر الإشعاع الساقط عند تشتته ويسمى تشتت - رامان - وفي هذا النوع من التشتت تتغير طاقة المنظومة، ويكون توابر الإشعاع المشتت وفقاً لرامان :

$$\nu_{scatt} = \nu_{inc} \mp \nu$$

حيث : ν_{inc} توابر الإشعاع الساقط

ν توابر الانتقال ضمن المنظومة الذرية المشتتة.

ونتيجة لذلك نحصل على فوتونات الإشعاع المشتت التي تحمل طاقتها بالعلاقة :

$$h\nu_{scatt} = h\nu_{inc} \mp h\nu$$

وهكذا نحصل على طيف رامان الذي يتألف من خطوط ستوكس وخطوط أنتي-ستوكس.

جـ - الإثارة الكهربائية : (الإنفراغ الغازي)

وهذه الطريقة تلعب دوراً هاماً في الدراسات الطيفية وتعتمد على استخدام الأشكال المختلفة للإنفراغ الغازي كالإنفراغ الشراري والإنفراغ القطبي.

إن الإثارة بوساطة تمرير تيار كهربائي في الغاز تتم عبر الاصطدامات الحاصلة بين الإلكترونات

الحرة وذرات الغاز، حيث أن الإلكترونات أثناء تسارعها في الحقل الكهربائي تكتسب طاقة حركية تعطيها فيما بعد للذرات أو الجزيئات أثناء عملية التصادم، والإثارة الإلكترونية بهذه الطريقة لا تحدث إلا عندما تكون الطاقة الحركية للإلكترون المتسارع أكبر أو مساوية لطاقة إثارة الذرة. واحتمال الإثارة يتناسب طرداً مع نسبة الاصطدامات المنتجة إلى كامل الاصطدامات (أي أنه يتناسب طرداً مع مساحة مقطع عملية الاصطدام).

وتستخدم هذه الطريقة من أجل الحصول على طاقات الإثارة لسويات الطاقة في الذرات والجزيئات وذلك من خلال تحديد كمونات الإثارة V_i التي يعطي الإلكترون عندها طاقته إلى الذرات وبتطبيق العلاقة:

$$e \cdot V_i = \frac{1}{2} m_e \cdot v^2 = \Delta E_i = E_i - E_1$$

حيث ΔE_i: طاقة الإثارة المطلوب تعيينها، e: شحنة الإلكترون، v: سرعة الإلكترون، m_e: كتلة الإلكترون، V_i: جهد الإثارة.

وبهذه الطريقة يمكن تجريبياً تعيين كمونات تأين (تشرد) الذرات أي تعيين قيم V_i المحققة للعلاقة:

$$\Delta E_i = W_{ion}$$

حيث: W_{ion}: طاقة نزع الإلكترون من الذرة وتحولها إلى شاردة.

وكذلك تعيين كمونات تفكك الجزيئات أي تعيين قيم V_i المحققة للعلاقة: $\Delta E_i = W_{diss}$

حيث W_{diss}: طاقة تفكك الجزيئة.

- فروع علم الأطياف

إن الدراسات الطيفية بأنواعها تسمح بتحديد الخواص المميزة لسويات الطاقة والتوضع المستقر للمنظومات الذرية وكذلك الصفات المميزة للإنتقالات المشعة بين تلك السويات كما أنها تسمح بالحصول على معلومات هامة عن بناء الذرات والجزيئات والمواد بالإضافة للمختلفة الغازية والسائلة والصلبة، وبالتالي يمكن تقسيم علم الأطياف إلى قسمين إما بالاعتماد على خصائص الإشعاع أو حسب خصائص المنظومة الذرية.

١- تقسيم علم الأطياف حسب خصائص الإشعاع:

إن الإنتقالات المشعة بين السويات تتوافق بتواترات يمكن أن تقع في أي مجال من طيف الأمواج الكهرطيسية وذلك بدءاً من الأمواج الراديوية وانتهاءً بأشعة (γ) ولذلك يمكن تقسيم علم الأطياف إلى:

١- أطياف أشعة (γ)
٢- أطياف الأشعة السينية
٣- الأطياف الضوئية والذي يتفرع بدوره إلى: • الأطياف فوق البنفسجية
• الأطياف المرئية
• الأطياف ماتحت الحمراء
٤- الأطياف الراديوية.

وهذا التقسيم يتحدد بإختلاف الطرق التجريبية المستخدمة أثناء إجراء القياسات الطيفية.
وفي علم الأطياف الضوئية يتم التحليل الطيفي بواسطة شبكات الإنعراج والمواشير بينما عملية التحليل الطيفي للأشعة السينية يتم باستخدام ظاهرة الإنعراج لهذه الأشعة في البلورات المختلفة.

ب- تقسيم علم الأطياف حسب خصائص المنظومة الذرية:

إن تقسيم علم الأطياف حسب خصائص المنظومة الذرية يتم وفقاً لطبيعة وبناء وتركيب هذه المنظومات وبالتالي ينتج لدينا الأقسام التالية:

١- علم الأطياف النووية: يدرس سويات الطاقة الخاصة بنوى الذرات والإنتقالات التي تحدث فيما بينها وهي نوعين: انتقالات مصحوبة بإشعاع كهرطيسي يقع في أطياف أشعة (γ) وانتقالات مصحوبة بإشعاع جسيمي كإشعاع ألفا (α).

٢- علم الأطياف الذرية: يدرس السويات الإلكترونية لطاقة الذرات والإنتقالات التي يمكن أن تحدث فيما بينها.

٣- علم الأطياف الجزيئية: يدرس السويات الإلكترونية والاهتزازية والدورانية والانتقالات التي تحدث بين سويات كل من النماذج الثلاثة. وهذا النوع من الأطياف يساهم في دراسة بناء الجزيئات وتحليل تركيبها ومعرفة الذرات التي تتكون منها، وهو أعقد من الأطياف الذرية.

٤- علم أطياف المنظومات المكثفة: يدرس سويات الطاقة والانتقالات التي تحدث في المنظومات المكثفة مثل البلورات وهي تستند أيضاً على نتائج الأطياف الذرية والجزيئية.

• نماذج سويات الطاقة في الذرات والجزيئات وعلاقتها بالأطياف:

تختلف نماذج سويات الطاقة عن بعضها بخصائص الحركة في المنظومات الذرية وكذلك بمرتبة فرق الطاقة ΔE بين سويتين متجاورتين من نفس النموذج. ووفقاً لذلك تتحدد الطريقة الطيفية التي يمكن استخدامها في كل حالة وفقاً لنموذج سويات الطاقة، ويمكن تصنيف سويات الطاقة كما يلي:

١- سويات الطاقة الإلكترونية: وهي ترتبط بحركة الإلكترونات بالنسبة للنواة. فالكترونات السويات الداخلية (القريبة من النواة) تعطي انتقالات في مجال الأشعة السينية بينما الكترونات السويات الخارجية تعطي انتقالات واقعة ضمن مجال الأشعة المرئية أو فوق البنفسجية.

٢- سويات الطاقة الاهتزازية في الجزيئات: وهي ترتبط بالحركة الاهتزازية لنوى الذرات حول مركز التوازن بالنسبة لبعضها البعض، وانتقالاتها تقع في مجال الأشعة تحت الحمراء وبالتالي يمكن دراستها بطرق مطيافية الأشعة تحت الحمراء أو طرق التشتت المجموعي (مطيافية رامان).

٣- سويات الطاقة الدورانية في الجزيئات: وهي ترتبط بالحركة الدورانية للجزيئة ككل وتتميز بأن انتقالاتها تقع ضمن مجال الأشعة تحت الحمراء البعيدة ويمكن أن تدرس أيضاً بعلم الأطياف الميكروية أو طرق التشتت المجموعي (رامان).

٤- سويات البنية الناعمة: وهي ترتبط بعزم اللف الذاتي للإلكترون السبين (Spin) وتدرس بواسطة علم الأطياف الميكروية.

٥- سويات البنية فائقة النعومة: وهي ترتبط بعزم اللف الذاتي لنوى الذرات ويمكن دراسة هذه السويات بالطرق الطيفية الراديوية أي الطرق الطيفية للطنين النووي المغناطيسي.

٦- سويات البنية المغناطيسية: وهي تنتج عن إنشطار سويات الطاقة في الذرات والجزيئات عندما يؤثر عليها حقل مغناطيسي خارجي، وهذا الإنشطار يشمل جميع السويات السابقة، وهذا الإنشطار ليس مفعول زيمان.

٧- سويات البنية الكهربائية: وهي تنتج عن انشطار سويات الطاقة الإلكترونية في الذرات والسويات الدورانية في الجزيئات والتي تملك عزماً كهربائياً ثنائي القطب، وذلك عندما يؤثر عليها حقل كهربائي خارجي، وهذا الإنشطار ليس بمفعول شتارك.